Preparation of ether-carboxylic acids and salts, useful as mild detergent in laundry and cosmetic formulations, uses more than amount of alkali in oxalkylation and Williamson alkylation

Patent Number: DE19928128

International patents classification: C07C-051/353 C07C-051/367 C07C-059/125 C07C-041/03 C07C-051/02 C07C-059/305 C07C-059/58 C07C-059/60

Abstract :

DE19928128 C NOVELTY - Preparation of ether-carboxylic acids (I) or their alkali(ne earth) salts containing little residual alcohol comprises converting a mono- or polyhydric alcohol into the alcoholate with 5-95 mole% alkali(ne earth) hydroxide or alkali metal alcoholate; removing the water or alcohol of reaction; reaction with alkylene oxide; direct alkylation of the alkaline mixture with a chloroacetic acid derivative; and optional

DETAILED DESCRIPTION - Preparation of ether-carboxylic acids (I) or their alkali(ne earth) salts with a low residual alcohol content comprises converting a mono- or polyhydric alcohol into the corresponding alcoholate with a sub-stoichiometric amount of 5-95 mole% basic compound selected from alkali(ne earth) hydroxides and alkali metal alcoholates; removing the water or alcohol of reaction from the mixture; reaction with alkylene oxide; direct alkylation of the highly alkaline reaction mixture, containing over 5 mole% oxalkylated alcoholate, with a chloroacetic acid derivative, after removing the residual alcohol by distillation if necessary; and optional conversion to the free acid (I) by acidification with mineral acid.

USE - Ether-carboxylic acids (I) and their alkali or amine salts are used as mild detergents with a high calcium soap dispersion power in laundry and cosmetic formulations and also for technical purposes, e.g. in metal machining fluids and cooling lubricants.

ADVANTAGE - (I) are normally prepared from alcohol oxethylates or oxpropylates by alkylation with chloroacetic acid derivatives (Williamson ether synthesis) or oxidation. As the oxethylates can contain 5-30% residual fatty alcohol and Williamson synthesis gives only 70-85% conversion, 5-12 C fatty alcohols can cause odor problems. Using narrow-range catalysts in oxethylation reduces the residual alcohol content but causes turbidity unless the catalyst is removed. This problem is easily avoided by using non-catalytic amounts of alkali catalyst in reaction with alkylene oxides and carrying out Williamson synthesis to (I) with the mixture of oxethylated alcohols and alcoholates and sodium chloroacetate. This reduces the residual fatty alcohol content without special catalysts and hence improves the odor. It also gives narrow-range products with advantageous properties, e.g. better solubility. (Dwg.0/0)

• <u>Publication data</u>:
Patent Family: DE19928128 C1 20001130 DW2000-66 C07C-051/353 6p * AP: 1999DE-1028128 19990619

EP1061064 A1 20001220 DW2001-05 C07C-051/367 Ger AP: 2000EP-0112508 20000613 DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE

JP2001011011 A 20010116 DW2001-07 C07C-051/367 5p AP: 2000JP-0181582 20000616

US6326514 B1 20011204 DW2002-03 C07C-059/125

AP: 2000US-0596418 20000619

EP1061064 B1 20030625 DW2003-49 C07C-051/367 Ger AP:

2000EP-0112508 20000613 DSR: DE ES FR GB IT

DE50002635 G 20030731 DW2003-53 C07C-051/367 FD: Based on EP1061064 AP: 2000DE-5002635 20000613; 2000EP-0112508 20000613

ES2201974 T3 20040401 DW2004-25 C07C-051/367 FD: Based

on EP1061064 AP: 2000EP-0112508 20000613 Priority nº: 1999DE-1028128 19990619

Covered countries: 27 Publications count: 7

· Accession codes :

Accession Nº : 2000-673676 [66] Sec. Acc. nº CPI: C2000-204324 • Derwent codes :

Manual code: CPI: D08-B D08-B13 D11-A03A E10-E04D H07-A H08-D H08-E05

N01-A01

Derwent Classes: D21 D25 E12 E17 H07

Compound Numbers: 0028-01001-K 0028-01001-P R01514-K R01514-C R00351-K R00351-S R00370-K R00370-S

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee: (CLRN) CLARIANT GMBH Inventor(s): KLUG P; KUPFER R; WIMMER I; WINTER R

• Update codes : Basic update code: 2000-66

Equiv. update code :2001-05; 2001-07; 2002-03; 2003-49; 2003-53; 2004-25

Others:

API P200100307 API Access. Nbr

Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS ORGANIC CHEMISTRY - Preferred

Components: The mono- or polyhydric alcohol has a total of 1-30 carbon (C) atoms and especially is a 6-22 C fatty alcohol. The

THIS PAGE BLANK (USPTO)

alkylene oxide is ethylene, propylene or butylene oxide. Preferred Process: The amount of basic compound used is 15-90 mole% with respect to the alcohol.

Keyword Index Terms

[1] 0028-01001-CL; 0028-01001-PRD; 2-0-0-0-CL; 444-0-0-CL; 238-0-0-CL

UE4

2002-01; 2003-08; 2004-04





Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 061 064 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 51/367**, C07C 59/305, C07C 59/60, C07C 41/03

(21) Anmeldenummer: 00112508.7

(22) Anmeldetag: 13.06.2000

AL LT LV MK RO SI

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

(30) Priorität: 19.06.1999 DE 19928128

(71) Anmelder: Clariant GmbH 65929 Frankfurt am Main (DE) (72) Erfinder:

- Klug, Peter, Dr. 63762 Grossostheim (DE)
- Kupfer, Rainer, Dr.
 65795 Hattersheim (DE)
- Wimmer, Ignaz
 84543 Winhöring (DE)
- Winter, Rüdiger
 65929 Frankfurt (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Ethercarbonsäuren mit niedrigem Restalkoholgehalt

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ethercarbonsäuren oder deren Alkalioder Ammoniumsalzen mit niedrigem Restalkoholgehalt, dadurch gekennzeichet, daß man einen ein- oder mehrwertigen Alkohol zunächst mit einer unterstöchiometrischen, zwischen 5 und 95 mol-% liegenden Menge einer basischen Verbindung in das entsprechende Alkoholat überführt, anschließend mit Alkylenoxiden umsetzt und die höchalkalische, mehr als 5 mol-% oxalkylierte Alkoholate enthaltende Reaktionsmischung, ggf. nach Abdestillieren des verbleibenden Restalkohols, direkt mit einem Chloressigsäurederivat alkyliert und ggf. durch Ansäuern mit Mineralsäure in die freie Ethercarbonsäure überführt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Ethercarbonsäuren mit niedrigem Restalkoholgehalt.

Ethercarbonsäuren, d.h. organische Carbonsäuren, die neben der Carboxylfunktion eine oder mehrere Etherbrücken tragen, bzw. deren Alkali- oder Aminsalze, sind als milde Detergenzien mit hohem Kalkseifendispergiervermögen bekannt. Sie finden sowohl in Waschmittel- und Kosmetikformulierungen, aber auch in technischen Anwendungen (z.B. Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Kühlschmiermittel) Verwendung. Diese Produkte werden gemäß dem Stand der Technik entweder durch Alkylierung von Alkohol- oder Fettalkoholoxethylaten oder -oxpropylaten mit Chloressigsäurederivaten (Williamsonsche Ethersynthese) oder aus den gleichen Ausgangsprodukten durch Oxidation mit verschiedenen Reagenzien (Luftsauerstoff, Hypochlorit, Chlorit) unter Katalyse mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt. Der Nachteil der Williamson-Synthese besteht in dem nicht vollständigem Umsatz des zugrundeliegenden Oxethylats zur Ethercarbonsäure bzw. deren Salz. Die Umsätze liegen trotz Überschüssen an Chloressigsäurederivat oft nur zwischen 70-85 %. Es verbleiben im Endprodukt Restmengen an Oxethylat bzw. an dem Fettalkohol, der dem Oxethylat zugrundeliegt, da dieser mit Chloressigsäure bzw. Chloressigsäure-Na-salz langsamer reagiert als ein oxethylierter Alkohol. Besonders ungünstig ist dies, wenn man niedrigoxethylierte Alkohole als Basismaterial benutzt. Diese Oxethylate können zwischen 5 und 30 % Restfettalkohol enthalten. Da der Fettalkohol gegenüber einem oxethylierten Fettalkohol eine geringere Reaktivität in der Williamson-Synthese aufweist führt dies ebenfalls zu einem hohen Restfettalkoholgehalt in der Ethercarbonsäure und gleichzeitig zu schlechteren Umsätzen zur Ethercarbonsäure. Ver $wendet \ man \ hierbei \ Oxethylate \ niedrigerer \ Fettalkohole \ mit \ Kettenlängen \ von \ C_5-C_{12}, \ so \ treten \ aus \ diesem \ Grund \ oft$ Geruchsprobleme durch die Restalkoholgehalte auf, da diese Fettalkohole geruchsintensiv sind.

[0003] Deshalb besteht Bedarf an Verfahren, die den Restalkoholgehalt in der Ethercarbonsäure reduzieren. Dies kann z.B. durch Verwendung von klassischen narrow-range-Katalysatoren bei der Oxethylierung geschehen, die den Restgehalt an Fettalkohol im Oxethylat und damit auch den Fettalkoholgehalt in der Ethercarbonsäure erniedrigen. Allerdings werden als Katalysator, wie z.B. in der EP-A-0 295 578 offenbart, oft Salze von verschiedenen Carbonsäuren mit mehrwertigen lonen (z.B. Calcium) verwendet, die wieder abgetrennt werden müssen oder Probleme durch Trübungen verursachen. Zusätzlich muß dieser Katalysator in einer vorgeschalteten Reaktionsstufe hergestellt werden.

[0004] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Problematik auf einfachem Wege zu umgehen ist, wenn man Fettalkohole zunächst unter Einsatz nichtkatalytischer Mengen an Alkalikatalysator (NaOH, KOH, Alkoholate über 5 mol-%) mit Alkylenoxiden umsetzt und die resultierenden hochalkalischen Reaktionsmischungen, die aus einem Gemisch von oxethylierten Alkoholen und Alkoholaten verschiedener Polyalkylenglykolether bestehen, anschließend in einer klassischen Williamson-Synthese mit Natriumchloracetat in die entsprechende Ethercarbonsäure überführt. Hierdurch wird der Restgehalt an Fettalkohol in der Ethercarbonsäure ohne spezielle Katalysatoren deutlich verringert, was u.a. auch zu geruchlich verbesserten Produkten führt. Zusätzlich erhält man eine narrow-range-Vertellung der resultierenden Ethercarbonsäure, was zu vorteilhaften Eigenschaftsprofilen (z.B. besserer Löslichkeit) führen

[0005] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ethercarbonsäuren oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen mit niedrigem Restalkoholgehalt, dadurch gekennzeichet, daß man einen ein- oder mehrwertigen Alkohol zunächst mit einer unterstöchiometrischen, zwischen 5 und 95 mol-% liegenden Menge einer basischen Verbindung in das entsprechende Alkoholat überführt, anschließend mit Alkylenoxiden umsetzt und die hochalkalische, mehr als 5 mol-% oxalkylierte Alkoholate enthaltende Reaktionsmischung, ggf. nach Abdestillieren des verbleibenden Restalkohols, direkt mit einem Chloressigsäurederivat alkyliert und ggf. durch Ansäuern mit Mineralsäure in die freie Ethercarbonsäure überführt.

[0006] Als Basisfettalkohol für das hier beschriebene Verfahren eignen sich lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 1 bis 30 C-Atomen, beispielsweise Fettalkohole mit 1-30 C-Atomen sowie Alkylphenole mit einem C₁-C₂₀-Alkylrest. Bevorzugt sind C₆-C₂₂-Fettalkohole.

[0007] Obige Alkohole werden im erfindungsgemäßen Verfahren mit Alkylenoxiden, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen verschiedener solcher Alkylenoxide umgesetzt, wobei Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt sind. Bezogen auf Fettalkohol werden 1-30 mol Alkylenoxid beaufschlagt, bevorzugt 1-12 mol.

[0008] Als basische Verbindung zur Herstellung der oxethylierten Alkoholate können Erdalkali-/Alkalimetallhydroxide oder -alkoholate (Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat) verwendet werden, bevorzugt sind aber Alkalimetallhydroxide, besonders Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

[0009] Die basischen Verbindungen werden in Mengen von ca. 5-95 mol-% bezogen auf den ein- oder mehrwertigen Alkohol eingesetzt, bevorzugt zwischen 15 und 90 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20-60 mol-%.

[0010] Ausgehend vom Basisalkohol werden die zur Oxalkylierung notwendigen Alkoholate durch Umsetzung mit den basischen Verbindungen hergestellt. Um höhere Anteile an Nebenprodukten (Glykole, Glykolether niederer Alkohole) im Endprodukt zu vermeiden, sollte das hierbei entstehende Reaktionswasser oder der entsprechende niedere

Alkohol aus dem Reaktionsgemisch vor der Umsetzung mit dem Alkylenoxid entfernt werden. Dies kann entweder durch Umsetzung des Alkohols mit einem Alkalihydroxid und Abdestillieren des Reaktionswassers geschehen oder durch Umsetzung des Basisalkohols mit einem Alkoholat eines niederen Alkohols und Abdestillieren des niederen Alkohols. Im ersteren Fall kann der Fettalkohol auch als Wasserschlepper für das Reaktionswasser dienen.

- [0011] Die erhaltene Mischung aus Fettalkohol und dem entsprechenden Alkoholat wird dann mit ca. 1-30 mol eines Alkylenoxids, bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid umgesetzt, die Reaktionstemperaturen liegen hierbei bei ca. 80-160 °C. Dabei tritt im Vergleich zu einer mit niedrigen Alkalimengen katalysierten Reaktion eine engere Homologenverteilung ein, die zu einer Verminderung der Restalkoholmenge führt. Gegebenenfalls kann man den noch verbleibenden Restalkohol zusätzlich noch unter vermindertem Druck abdestillieren.
- 10012] Im anschließenden Reaktionsschritt wird die Alkoholat/Alkoholoxethylat-Mischung mit einem Chloressigsäurederivat und einer Base, bevorzugt trockenem Chloressigsäure-Natriumsalz und Natriumhydroxid umgesetzt. Dies kann geschehen, indem man die Oxethylat/Alkoholat-Mischung mit 100-150 mol-% Natriumchloracetat bei 30-100 °C umsetzt und gleichzeitig oder nacheinander mit festem Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid versetzt, so daß die Summe aus der in der Oxethylat-/Alkoholatmischung bereits vorliegenden Base und der zusätzlich zugegebenen Basenmenge der Menge an Natriumchloracetat entspricht. Die aus der Umsetzung mit dem Alkylenoxid bereits enthaltene Basenmenge kann somit direkt für die anschließende Williamson-Synthese genutzt werden und muß nicht, wie bei der Synthese eines Standard-Oxethylats, ausgewaschen werden.
 - [0013] Anschließend an die Alkylierungsreaktion kann die entstehende Lösung des Ethercarbonsäure-Alkalisatzes entweder direkt als Detergenz Verwendung finden oder zur Reduzierung des Salzgehaltes in die freie Ethercarbonsäure überführt werden. Hierzu wird mit starker Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure) auf pH < 3 angesäuert und die Ethercarbonsäure durch Phasentrennung oberhalb ihres Trübungspunktes heiß als Oberphase abgetrennt.
 - [0014] Wie die folgenden Versuchsbeispiele zeigen, können nach dem hier gezeigten Verfahren Ethercarbonsäuren oder Ethercarbonsäuresalze mit engerer Homologenverteilung und höheren Umsätzen mit geringeren Restalkoholgehalten erhalten werden.

Beispiel 1:

Isononylalkolhol + 3 EO-Ethercarbonsäure

- [0015] In einer 4 I-Rührapparatur mit Wasserabscheider werden 2163 g (15,0 mol) Isononylalkohol und 150 g (3,75 mol) Natriumhydroxid unter Stickstoff vorgelegt und die Reaktionsmischung auf 150 °C aufgeheizt. Anschließend wird bis zum Sieden langsam Vakuum angelegt und so reguliert, daß die Siedetemperatur immer 150°C beträgt, wobei insgesamt 62,3 g (3,46 mol) Wasser ausgekreist werden. Siedebeginn ist bei ca. 600 mbar. Das Endvakuum beträgt ca. 180 mbar, wird nach ca. 1 h erreicht und dann für ca. 2 h gehalten.
- [0016] In einer 5 I-Ethoxylierungsapparatur werden 2252 g (15,0 mol) des obigen Isononylalkohol/ Isononylalkohollat-Gemisches unter 1 bar Stickstoff vorgelegt und auf 160°C aufgeheizt. Dann werden 1982 g (45,0 mol) Ethylenoxid in ca. 1,5 h bei 160°C zudosiert, Nachreaktion 1 h bei 160°C bis zur Druckkonstanz. Der restliche, enthaltene Isononylalkohol wird bei 125 °C Sumpftemperatur und 25 mbar Vakuum abdestilliert (gesamt 462 g).
- [0017] In einer 10 I-Rührapparatur werden 1886 g (5,9 mol) des obigen Isononylalkohol/Isononylalkoholat-Ethoxylat-Destillationsrückstands unter Stickstoff vorgelegt und auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 825 g (7,10 mol) Natriumchloracetat eingetragen und anschließend die Reaktionsmischung auf 50°C aufgeheizt. Nach jeweils 45 min werden
 208 g (5,20 mol) NaOH-Microprills in drei gleichgroßen Portionen bei 50°C eingetragen. Nachreaktion 45 min bei 50°C
 und 2 h bei 70°C. Danach werden 3259 g (7,15 mol) Salzsäure 8 % zulaufen lassen, die Mischung wird auf 95°C aufgeheizt und in eine 10 I-Rührapparatur mit Bodenablaß überführt. Die Phasentrennung erfolgt nach 15 min bei 95°C,
- 45 wobei ca. 3816 g w\u00e4\u00dfrige Unterphase abgetrennt werden. Es werden 2391 g Isononylalkohol + 3 EO-Ethercarbons\u00e4ure erhalten.

50

55

Tabelle 1

5	

10

15

20

25

30

EO-Homologenverteilung vor dem	Alkylierungsschritt	
	Standard-Oxethylierung (1 mol-% NaOH)	Beispiel 1 (25 mol-% NaOH)
Ethoxylierungsgrad	3,0	3,9 (3,0*)
Isononylalkohol (Fl%)	22,0	0,6 (9,0*)
Isononylalkohol + 1 EO (Fl%)	12,0	9,9
Isononylalkohol + 2 EO (Fl%)	11,9	15,4
Isononylalkohol + 3 EO (Fl%)	10,9	17,6
isononylalkohol + 4 EO (Fl%)	9,2	17,1
Isononylalkohol + 5 EO (Fl%)	7,3	14,2
Isononylalkohol + 6 EO (Fl%)	6,2	10,5
Isononylalkohol + 7 EO (Fl%)	5,2	7,0
Isononylalkohol + 8 EO (Fl%)	4,2	4,1
Isononylalkohol + 9 EO (Fl%)	3,4	2,2
Isononylalkohol + 10 EO (Fl%)	2,6	1,0
Isononylalkohol + 11 EO (Fl%)	1,8	0,2
Summe Fl%	96,7	100,0
Isononylalkohol (Gew%)	ca. 17	0,5

* vor dem Destillationsschritt; aufgrund des abdestillierten Restalkohols verschiebt sich der mittlere Oxethylierungsgrad nach höheren Werten.

35

40

Kennzahlen der Ethercarbonsäure				
	Säurezahl (mg KOH / g)	Gehalt nach Säurezahl (%)	Katalysator / Menge	
Ethercarbonsäure auf Basis Standardoxethylat	126,0 (3,0 EO)	76,4	NaOMe 1,0 Mol-%	
Beispiel 1	130,6 (3,9 EO)	87,1	NaOH 25 Mol-%	

45

Beispiel 2:

Ethercarbonsäure auf Basis Oleylalkohol + 5 EO

Es wurde Oleylalkohol analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von 50 mol-% NaOH als Katalysator umgesetzt, der verbleibende Restalkoholgehalt wurde aber im Gegensatz zu Beispiel 1 nicht abdestilliert.

[0019] Die folgende Tabelle zeigt die EO-Homologenverteilung vor dem abschließenden Alkylierungsschritt:

55

Tabelle 2

Tabelle 2	
Standard-Oxethylierung	Beispiel 2
1,0 Mol-% NaOH	50 Mol-% NaOH
5,0	5,1
11,0	4,3
8,1	3,9
9,2	6,6
9,9	10,0
9,7	13,0
8,7	14,4
8,2	14,0
7,7	12,0
6,7	9,0
5,7	6,1
4,6	3,7
3,5	1,9
2,6	0,9
1,8	0,3
1,2	0,1
0,7	
0,4	-
0,2	-
100,0	100,0
9,3	4,6
	1,0 Mol-% NaOH 5,0 11,0 8,1 9,2 9,9 9,7 8,7 8,2 7,7 6,7 5,7 4,6 3,5 2,6 1,8 1,2 0,7 0,4 0,2 100,0

40

45

50

55

35

Kennzahlen der Ethercarbonsäure:				
	Säurezahl (mg KOH / g)	Gehalt nach Säurezahl (%)		
Beispiel 2	91,3	88,7		
Ethercarbonsäure auf Basis Standardoxethylat	83,4	79,3		

.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethercarbonsäuren oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen mit niedrigem Restalkoholgehalt, dadurch gekennzeichet, daß man einen ein- oder mehrwertigen Alkohol zunächst mit einer unterstöchiometrischen, zwischen 5 und 95 mol-% liegenden Menge einer basischen Verbindung in das entsprechende Alkoholat überführt, anschließend mit Alkylenoxiden umsetzt und die hochalkalische, mehr als 5 mol-% oxalkylierte Alkoholate enthaltende Reaktionsmischung, ggf. nach Abdestillieren des verbleibenden Restalkohols, direkt mit einem Chloressigsäurederivat alkyliert und ggf. durch Ansäuern mit Mineralsäure in die freie Ethercarbonsäure

überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die basische Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Erdalkalimetallhydroxiden, Alkalimetallhydroxiden und Alkalimetallalkoholaten ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei der ein- oder mehrwertige Alkohol insgesamt 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei es sich um einen $\rm C_6\text{-}C_{22}\text{-}Fettalkohol}$ handelt.

10

5

- 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Alkylenoxid Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid ist.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Menge der basischen Verbindung zwischen 15 und 90 mol-%, bezogen auf die Menge des ein- oder mehrwertigen Alkohols, liegt.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 00 11 2508

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
Kategoria	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblich	ents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL7)
Υ	*		1-5	C07C51/367 C07C59/305 C07C59/60 C07C41/03
A	* Spalte 3, Zeile 2	1-32 * 24 - Spalte 12, Zeile	6	
Υ	US 4 239 917 A (YAN 16. Dezember 1980 (* Spalte 2, Zeile 3 * * Spalte 4, Zeile 1 * Spalte 5; Beispie	1980-12-16) 7 - Spalte 3, Zeile 39 7-20 *	1-5	
Y	EP 0 166 958 A (HOE 8. Januar 1986 (198 * Seite 8; Beispiel * Seite 10; Tabelle	CHST AG) 6-01-08) 1 *	1-3,5	RECHERCHIERTE
Y	US 5 233 087 A (CRI 3. August 1993 (199 * Spalte 12; Beispi	PE THOMAS A) 3-08-03)	1	SACHGEBIETE (Int.CL7)
Der w	orllegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenori	Abschlußdatum der Recherche	<u> </u>	Prüfer
	DEN HAAG	6. September 200	0 De1	anghe, P
X:vor Y:vor and A:ted O:nid	KATEGORIE DER GENANNTEN DOK n besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in verbindung deren Verdfentlichung dersetben Kate- hnologischer Hintergrund htschriftliche Offenbarung ischeriliteratur	UMENTE T : der Erfindung zu E : älteres Patentide tet nach dem Anme g mit einer D : in der Anmeldum gorie L : aus anderen Grü	grunde liegende kurnent, das jede Idedatum veröffe ig angeführtes D inden angeführte	Theorien oder Grundsätze och erst am oder ndicht worden ist okument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 11 2508

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 4	223163	A	16-09-1980	KEIN	E	
US 4	239917	A	16-12-1980	NO	801942 A	05-01-198
EP 0	166958	A	08-01-1986	DE	3420708 C	18-07-198
				CS	9104160 A	17-06-199
				DE	3561390 D	18-02-198
US 5	233087	A	03-08-1993	AU	620713 B	20-02-199
-				AU	5574990 A	22-11-199
				BR	9002407 A	06-08-199
				CA	2012171 A	22-11-199
				CN	1047493 A,B	05-12-199
				EP	0399751 A	28-11-199
				JP	3047147 A	28-02-199
				MX	173707 B	23-03-199
				NZ	233746 A	26-05-199
				PT	94098 A	08-01-199
				TR	25183 A	01-11-199

Für nähere Einzetheiten zu diesem Anhang : siehe Amtablatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82